

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-159987(P2000-159987
A)

(43)【公開日】

平成12年6月13日(2000. 6. 13)

Public Availability

(43)【公開日】

平成12年6月13日(2000. 6. 13)

Technical

(54)【発明の名称】

熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物

(51)【国際特許分類第7版】

C08L 67/02

C08G 63/199

C08K 3/02

3/32

5/3492

5/521

【FI】

C08L 67/02

C08G 63/199

C08K 3/02

3/32

5/3492

5/521

【請求項の数】

5

【出願形態】

OL

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000- 159987 (P2000-
159987A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 June 13* (2000.6.13)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 June 13* (2000.6.13)

(54) [Title of Invention]

thermoplastic polyester elastomer composition

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08L67/02

C08G63/199

C08K3/02

3/32

5/3492

5/521

【FI】

C08L67/02

C08G63/199

C08K3/02

3/32

5/3492

5/521

【Number of Claims】

5

【Form of Application】

OL

【全頁数】

8

【テーマコード(参考)】

4J0024J029

【Fターム(参考)】

4J002 CF031 CF10
1 DA057 DH057 E
U186 EU196 EV26
6 EW047 FD136 F
D137 4J029 AA03
AB01 AB07 AC0
3 AD05 AD06 AE
01 BA02 BA03 B
A05 BA07 BA08
BA09 BA10 BD05
A BD07A BF09 B
F25 BF26 CA02 C
A04 CA05 CA06
CB05A CB06A CB
10A CC05A CD03
CD04 CH02 DB0
2 HA01 HB01 JA0
13 JA263 JC283 J
C313 JC583 JE182

[Number of Pages in Document]

8

[Theme Code (For Reference)]

4J0024J029

[F Term (For Reference)]

4J002CF031CF101DA057DH057EU 186EU
196EV266EW047FD136FD1374J029AA03AB01AB07AC03AD05AD06AE01BA 02BA
03BA 05BA 07BA 08BA 09BA
10BD05ABD07ABF09BF25BF26CA02CA04CA05CA06CB05ACB06ACB10ACC05ACD
03CD 04CH02DB02HA01HB01JA013JA263JC283JC313JC583JE182

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平10-339884

(22)【出願日】

平成10年11月30日(1998. 11. 30)

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 10- 339884

(22) [Application Date]

1998 November 30 days (1998.11.30)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000003160

【氏名又は名称】

東洋紡績株式会社

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003160

[Name]

Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160)

[Address]

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

小林 幸治

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

形舞 祥一

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

宮地 英孝

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

【氏名】

中山 誠治

【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Abstract

(57)【要約】

(修正有)

【課題】

繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料に用いることができ、特にブーツ、ギア、チューブなどの成形材料としても適する、耐熱性、難燃性、機械特性に優れ、且つ高融点のポリエステルエラストマー組成物を提供する。

【解決手段】

(A)熱可塑性ポリエステルエラストマーに対し、(B)トリアジン基を有する化合物及び/又はその誘導体を配合してなる組成物が実質的にハードセグメントを構成する重量% x と、結晶融点 y および

(72) [Inventor]

[Name]

Kobayashi **

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72) [Inventor]

[Name]

**Shoichi

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72) [Inventor]

[Name]

Miyaji Hidetaka

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(72) [Inventor]

[Name]

Nakayama Seiji

[Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory *

(57) [Abstract]

(There is an amendment.)

[Problems to be Solved by the Invention]

Be able to use for various molding material which begin fiber, film, sheet, as thespecially boots, gear, tube or other molding material it is suited, it is superior in heat resistance, flame resistance, mechanical property, at thesame time offers polyester elastomer composition of high melting point.

[Means to Solve the Problems]

Vis-a-vis (A) thermoplastic polyester elastomer, combining compound and/or its derivative which possesses (B) triazine group, weight % x and crystal melting point y and Vicat softening temperature z where composition whichbecomes

よびピカット軟化温度 z が以下の式で示され、且つ切断伸びが 100%以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

substantially configuration does hard segment are shown with formulabelow, thermoplastic polyester elastomer composition . which designates that at same time when cuttingoff extension is 100% or more as feature

結晶融点 : $y \geq 200 + 0.5$		(1)
crystal melting point : $y \geq 200 + 0.5$		(1)
ピカット軟化温度	$z \geq 50 + 1.5x$	(2)
Vicat softening temperature	$z \geq 50 + 1.5x$	(2)

Claims

【特許請求の範囲】

[Claim (s)]

【請求項 1】

[Claim 1]

(A) 熱可塑性ポリエステルエラストマーに対し、
(B) トリアジン基を有する化合物及び/又はその誘導体を配合してなる組成物が下記数式(1)で示される結晶融点および下記数式(2)で示されるピカット軟化温度を有し、且つ切断伸びが 100%以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

Vis-a-vis (A) thermoplastic polyester elastomer, combining compound and/or its derivative which possesses (B) triazine group, it possesses crystal melting point where composition which becomes is shown with below-mentioned mathematical formula (1) and Vicat softening temperature which is shown with below-mentioned mathematical formula (2), thermoplastic polyester elastomer composition, which designates that at the same time when cutting off extension is 100% or more as feature

結晶融点 : $y \geq 200 + 0.5$		(1)
crystal melting point : $y \geq 200 + 0.5$		(1)
ピカット軟化温度	$z \geq 50 + 1.5x$	(2)
Vicat softening temperature	$z \geq 50 + 1.5x$	(2)

マーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%であり、 y は DSC により室温から 20 deg C/分で昇温し測定した結晶融点(deg C)、 z は ASTM D1525 に基づいて測定したピカット軟化温度(deg C)を示す。

With weight % which configuration does hard segment substantially vis-a-vis-mer, from room temperature temperature rise it does y with 20 deg C per minute with DSC and crystal melting point which was measured (deg C), z shows the Vicat softening temperature (deg C) which was measured on basis of ASTM D1525.

また切断伸びは JIS K6251 に基づいて測定した値である。

In addition when cutting off extension is value which was measured on basis of JIS K6251.

)

)

【請求項 2】

[Claim 2]

(A) 熱可塑性ポリエステルエラストマーに対し、
(B) トリアジン基を有する化合物及び/又はその誘導体、
(C) 燐系化合物を配合してなる請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成

Vis-a-vis (A) thermoplastic polyester elastomer, combining compound and/or its derivative, (C) phosphorus compound which possesses (B) triazine group, thermoplastic polyester elastomer composition, which it states in Claim 1

物。

【請求項 3】

請求項 2 記載の燐系化合物(C)が、有機燐化合物である請求項 2 記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

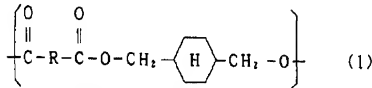
【請求項 4】

熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%である x の範囲が 30~95 である請求項 1、2 および 3 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【請求項 5】

熱可塑性ポリエステルエラストマーにおけるハードセグメントが下記一般式(1)で示される繰り返し単位から構成される請求項 1、2、3 および 4 に記載の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物。

【化 1】



(式中 R は炭素数 6-18 の芳香族基を示す。)

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に関し、詳しくは成形性、耐水性、耐熱性、難燃性に優れた高融点の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物、特に繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料に用いることの出来る熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物、さらに詳しくは、ブーツ、ギヤ、チューブなどの成形材料に適し、自動車、家電部品等の耐熱性が要求される用途、例えば、ジョイントブーツや、電線被覆材などに有用な熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に関する。

【0002】

which becomes

【Claim 3】

phosphorus compound (C) which is stated in Claim 2, thermoplastic polyester elastomer composition, which is stated in Claim 2 which is an organophosphorus compound

【Claim 4】

Range of x which is a weight % which configuration does hard segment substantially vis-a-vis thermoplastic polyester elastomer 30 - 95 thermoplastic polyester elastomer composition, which is stated in Claim 1, 2 and 3 is

【Claim 5】

From repeat unit where hard segment in thermoplastic polyester elastomer is shown with the below-mentioned General Formula (1) configuration thermoplastic polyester elastomer composition, which is stated in the Claim 1, 2, 3 and 4 it is done

【Chemical Formula 1】

(R in Formula shows aromatic group of carbon number 6-18.)

【Description of the Invention】

【0001】

【Technological Field of Invention】

this invention regards thermoplastic polyester elastomer composition, as for details thermoplastic polyester elastomer composition, which can use for various molding material which begin thermoplastic polyester elastomer composition, especially fiber, film, sheet of high melting point which is superior in moldability, water resistance, heat resistance, flame resistance furthermore details are suited for the boots, gear, tube or other molding material, regard useful thermoplastic polyester elastomer composition in application, for example joint boots and electric wire cladding material etc where automobile, household appliance part or other heat resistance is required.

【0002】

【従来の技術】

熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、構成成分の熱可塑性ポリエステルエラストマーとしては、従来よりポリブチレンテレフタレート(PBT)単位をハードセグメント、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)をソフトセグメントとするポリエーテルエステルエラストマー(特公昭 49-4819 5,49-31558 号公報)、PBT単位をハードセグメント、ポリカプロラク톤(PCL)単位をソフトセグメントとするポリエステルエラストマー(特公昭 48-4116 号、特開昭 59-12926 号、特開昭 59-15117 号公報)、及びPBT単位をハードセグメント、二量体脂肪酸をソフトセグメントとするポリエステルエラストマー(特開昭 54-127955 号公報)等が知られ、実用化されている。

しかしながら、ハードセグメントに PBT を用いる場合、PBT の融点が 230 deg C 以下なのでエラストマーとしての融点が 230 deg C 以上になることはない。

これらを改善するため、高融点のポリエチレンナフタレートやポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートにハードセグメントに用いるエラストマーが提案されている(特開平 05-202176 号公報)が、ソフトセグメントとして主にポリテトラメチレングリコールを使用しているため、弾性性能の問題からハードセグメントの割合が 60 重量%以下に限定され、230 deg C 以上の高融点を有するエラストマーは得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記従来技術の欠点を解消し、成形性、耐水性、耐熱性、難燃性に優れた高融点の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物を提供することを課題とするものである。

なお前記高融点について説明する。

一般に、エラストマーの融点や軟化点はハードセグメントの含量が増えて、弾性率が高くなると向上する。

従って、弾性率を高くするとエラストマーの高融点化や高軟化点化は可能である。

しかし弾性率の高いエラストマーは、ハードセグメントの含量が増加するため、当然ガラス転移温度が高くなり、優れた弾性性能を発現するこ

[Prior Art]

As for thermoplastic polyester elastomer composition, from until recently polybutylene terephthalate (PBT) unit polyetherester elastomer which designates hard segment, polytetramethylene glycol (PTMG) as soft segment (Japan Examined Patent Publication Sho 49-48195, 49-31558disclosure), PBT unit polyester ester elastomer (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-127955disclosure etc which designates hard segment, dimer aliphatic acid as soft segment is known polyester ester elastomer which designates hard segment, polycaprolactone (PCL) unit as soft segment (Japan Examined Patent Publication Sho 48-4116 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-12926 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-15117disclosure), and PBT unit as the thermoplastic polyester elastomer of ingredient, is utilized.

But, when PBT is used for hard segment, because melting point of the PBT is 230 deg C or less, as for melting point as elastomer there are not times when it becomes 230 deg C or greater.

In order to improve these, in order (Japan Unexamined Patent Publication Hei 05-202176disclosure) where polyethylene naphthalate of the high melting point and elastomer which uses poly cyclohexane dimethylene terephthalate for hard segment are proposed, to use polytetramethylene glycol mainly as soft segment, from problem of elastic performance ratio of hard segment is limited in 60 weight % or less, elastomer which possesses high melting point of 230 deg C or greater is not acquired.

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

It is something which designates that thermoplastic polyester elastomer composition of high melting point where the this invention cancels deficiency of above-mentioned Prior Art, is superior in moldability, water resistance, heat resistance, flame resistance is offered as problem.

Furthermore you explain concerning aforementioned high melting point.

Generally, melting point and softening point of elastomer improve content of hard segment increasing, when modulus becomes high.

Therefore, when modulus is made high, high melting point conversion and high softening point conversion of elastomer are possible.

But it is not possible to reveal elastic performance where as for elastomer where modulus is high, because content of hard segment increases, naturally glass transition temperature

とはできない。

本発明では、エラストマーを高融点化しつつも、弾性率やガラス転移温度は必要以上に高くならないようにすることをポイントと捉え、すなわち同程度の弾性率を有していても、融点が十分に高くなるものを高融点エラストマーと定義し、本発明はこの高融点エラストマーの難燃性を著しく改良することを課題の一つとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%と結晶融点およびビカット軟化温度が特定の関係にあり、トリアジン基を有する化合物及び/又はその誘導体を含有する組成物を用いることで、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、(A)熱可塑性ポリエステルエラストマー100重量部に対し、(B)トリアジン基を有する化合物及び/又はその誘導体を含有する組成物が下記数式(1)で示される結晶融点および下記数式(2)で示されるビカット軟化温度を有し、且つ切断伸びが100%以上であることを特徴とする熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物である。

結晶融点 $y \geq 200 + 0.5x$ (1)

ビカット軟化温度 $z \geq 50 + 1.5x$ (2)

(ここでxは該組成物の熱可塑性ポリエステルエラストマーに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%であり、yはDSCにより室温から20 deg C/分で昇温し測定した結晶融点(deg C)、zはASTM D1525に基づいて測定したビカット軟化温度(deg C)を示す。また切断伸びはJIS K6251に基づいて測定した値である。)

好ましい実施態様としては、該組成物のベースレジンに対して実質的にハードセグメントを構成する重量%であるxが30-95の範囲内であり、熱可塑性ポリエステルエラストマーにおけるハードセグメントが下記一般式(1)で示される繰り返し単位から構成され、燐化合物(C)を含有する。

becomes high, is superior.

With this invention, while to high melting point converting elastomer, as for the modulus and glass transition temperature point you catch fact that it tries not to become high above necessity, namely have possessed modulus of the same extent, high melting point elastomer you define those where melting point becomes high in the satisfactory, this invention improving flame resistance of this high melting point elastomer considerably is something which is made one of problem.

[0004]

[Means to Solve the Problems]

You discovered fact that above-mentioned problem is solved by fact that composition which contains compound and/or its derivative where as for these inventors weight % and crystal melting point and Vicat softening temperature which substantially the configuration do hard segment vis-a-vis thermoplastic polyester elastomer is a specific relationship, possess triazine group is used, completing this invention reached point of.

Namely this invention has crystal melting point where composition which contains the compound and/or its derivative which possesses (B) triazine group vis-a-vis (A) thermoplastic polyester elastomer 100 parts by weight, is shown with below-mentioned mathematical formula (1) and Vicat softening temperature which is shown with below-mentioned mathematical formula (2), it is a thermoplastic polyester elastomer composition which designates that at same time when cutting off extension is 100% or more as feature.

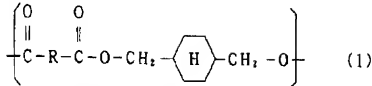
crystal melting point $y \geq 200 + 0.5x$ (1)

Vicat softening temperature $z \geq 50 + 1.5x$ (2)

(Here x with weight % which configuration does hard segment substantially vis-a-vis thermoplastic polyester elastomer of said composition, from room temperature the temperature rise does y with 20 deg C per minute with DSC and crystal melting point which was measured (deg C), z shows Vicat softening temperature (deg C) which was measured on basis of ASTM D1525. In addition when cutting off extension is value which was measured on basis of JIS K6251.)

As desirable embodiment, x which is a weight % which configuration does hard segment substantially vis-a-vis base resin of said composition insid range 30 - 95, configuration it is done from repeat unit where hard segment in thermoplastic polyester elastomer is shown with below-mentioned General Formula (1), contains the phosphorus compound (C).

【化 2】



[Chemical Formula 2]

(式中 R は炭素数 6-18 の芳香族基を示す。)

また、上記のハードセグメントを構成する重量%と、結晶熔点の関係は好ましくは、 $y \geq 200 + 0.55x$ であり、より好ましくは $y \geq 200 + 0.6x$ である。

また上記のハードセグメントを構成する重量%と、ビカト軟化点の関係は、好ましくは $z \geq 50 + 1.7x$ であり、より好ましくは $z \geq 70 + 1.7x$ である。

この上記数式(1)(2)を満足しない場合は、耐熱性が充分でなく自動車、家電部品等の耐熱性が要求される用途に用いることが困難である。

またビカト軟化温度は ASTM D1525 により測定することを原則とするが、サンプルの形状によつては該規格に準ずるような樹脂の軟化温度を測定した温度により定義することができるものとする。

たとえば動的粘弾性測定装置により測定した貯蔵弾性率(E')が低下し始める温度、もしくは JIS K7121 により定義される補外融解開始温度などを用いることができる。

本発明においては、ビカト軟化温度の代用として動的粘弾性測定による貯蔵弾性率の低下し始める温度を用いるものとする。

動的粘弾性は、例えば東洋ボールドウィン社製のレオバイブロン DDV-II を用いて測定するものであり、厚み 100-500 μm の測定資料を毎分 2 deg C の昇温速度で昇温し、周波数 110Hz により測定することで得られる貯蔵弾性率から軟化温度を求める。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組

(R in Formula shows aromatic group of carbon number 6-18.)

In addition, relationship of weight % between crystal melting point which the configuration do above-mentioned hard segment with preferably, $y \geq 200 + 0.55x$, is more preferably $y \geq 200 + 0.6x$.

In addition relationship of weight % between Vicat softening point which the configuration do above-mentioned hard segment, with preferably $z \geq 50 + 1.7x$, is more preferably $z \geq 70 + 1.7x$.

When this above-mentioned mathematical formula (1) (2) is not satisfied, heat resistance it is difficult to use for application where automobile, household appliance part or other heat resistance is required notto be a satisfactory.

In addition Vicat softening temperature designates that it measures due to ASTM D1525 asprinciple, but we can define with configuration of sample, with the temperature which measured softening temperature of kind of resin which correspondsto said standard.

extrapolation melting onset temperature etc which is defined temperature, where elastic storage modulus (E') which wasmeasured due to for example dynamic viscoelasticity measuring apparatus starts decreasing or by JIS K7121 can beused.

Regarding to this invention, use temperature where elastic storage modulus startsdecreasing with dynamic viscoelasticity measurement as substitution of Vicat softening temperature.

dynamic viscoelasticity being something which is measured making use of Rheovibron DDV-II of for example Toyo Baldwin Co. make, temperature rise does measurement material of thickness 100-500 μm m with heating rate of each minute 2deg C, seeks softening temperature from elastic storage modulus which is acquired by fact that it measures due to frequency 110 Hz.

【0005】

[Embodiment of the Invention]

You explain in detail below concerning this invention.

In thermoplastic polyester elastomer composition of this

成物において、前記数式(1)と(2)を満たすために、熱可塑性ポリエステルエラストマーの繰り返し単位を構成する酸成分は、芳香族ジカルボン酸を主体とし、具体的にはテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸より選ばれる一種もしくは二種以上の組み合わせを用いることが好ましく、特にテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸より選ばれる一種もしくは二種の組み合わせを用いることが好ましい。

芳香族ジカルボン酸は好ましくは全酸成分の 70 モル%以上、より好ましくは 80 モル%以上である。

その他の酸成分としては、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が用いられ、脂環族ジカルボン酸としてはシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などが挙げられる。

これらは樹脂の融点を大きく低下させない範囲で用いられ、その量は好ましくは全酸成分の 30 モル%未満、より好ましくは 20 モル%未満である。

【0006】

実質的にハードセグメントを構成する繰り返し単位に用いるグリコール成分は、特に限定しないが、炭素数が 1-25 のアルキレングリコールを用いることができる。

例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、ジメチロールヘプタン、ジメチロールペンタン、トリシクロデカンジメタノール、メチルペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、ビスフェノール X のエチレンオキサイド誘導体(X は A,S,F)などである。

これらのグリコールから選ばれた 1 種または 2 種以上のグリコールを各種特性のバランスにより適切な組み合わせで用いられるが、特にシクロヘキサンジメタノールを用いることが好ましく、前記ジカルボン酸とからなるハードセグメントの結晶性を妨げないことが前提であるため、これらのグリコールの共重合量は全グリコールに対して、20 モル%以下であることが望ましい。

invention, in order to fill up aforementioned mathematical formula (1) and (2), acid component which configuration does repeat unit of the thermoplastic polyester elastomer designates aromatic dicarboxylic acid as main component, to use combination of the one, two kinds or more which is chosen concretely from terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, biphenyl dicarboxylic acid, isophthalic acid, 5-sodium sulfo isophthalic acid it is desirable It is desirable from especially terephthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid to use combination of one kind or two kinds which are chosen.

aromatic dicarboxylic acid is 70 mole % or more, more preferably 80mole % or more of preferably total acid component .

As other acid component, it can use cycloaliphatic dicarboxylic acid, aliphatic dicarboxylic acid, it can list cyclohexane dicarboxylic acid, tetrahydrophthalic anhydride etc as cycloaliphatic dicarboxylic acid .

As aliphatic dicarboxylic acid, you can list succinic acid, glutaric acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid, dimer acid, hydrogenated dimer acid etc.

These can use melting point of resin in range which does not decrease largely, quantity is under 30 mole % of preferably total acid component and under more preferably 20mole % .

【0006】

Especially it does not limit glycol component which is used for repeat unit which substantially configuration does hard segment, but carbon number can use alkylene glycol 1 - 25.

It is a ethylene oxide derivative (As for X A, S, F) etc of for example ethyleneglycol, diethylene glycol, propylene glycol, 1, 3- butanediol, 1, 4- butanediol, 1, 5-pentanediol, 1, 6-hexanediol, 1, 9-nonanediol, neopentyl glycol, dimethylol heptane, dimethylol pentane, tricyclodecane dimethanol, methylpentanediol, 2, 4- diethyl - 1, 5-pentanediol, bisphenol X.

glycol of one, two or more kinds which is chosen from these glycol can be used with appropriate combination with balance of various properties, but it is desirable to use especially cyclohexane dimethanol, because fact that crystalline of hard segment which consists of aforementioned dicarboxylic acid is not obstructed is premise, As for amount of copolymerization of these glycol, it is desirable to be 20 mole % or less vis-a-vis all glycol .

1,4-シクロヘキサジメタノールにはシス体及びトランス体の2種類の異性体が存在するが、トランス体の割合が多い方が好ましい。

また、ハードセグメントは一般式(1)で示される繰り返し単位から構成されるのが望ましい。

実質的にハードセグメントを構成する繰り返し単位は、好ましくは全ポリマー中、30-95重量%、より好ましくは40-80重量%、特に50-75重量%が望ましい。

95重量%を超える柔軟性に劣り、弾性性能を有するエラストマーが得られ難く、また30重量%未満では融点が低下し、耐熱性に劣るようになるので好ましくない。

実質的にハードセグメントを構成する繰り返し単位とは、熱可塑性ポリエステルエラストマーの繰り返し単位を構成する酸成分と、実施的にハードセグメントを構成する繰り返し単位に用いるグリコース成分よりなる。

[0007]

また、熱可塑性ポリエステルエラストマーの実質的にソフトセグメントを構成する繰り返し単位に用いるグリコール成分は、特に限定しないが、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、またはそれらの誘導体である両末端エチレンオキシサイド付加物が望ましい。

ポリアルキレングリコールの分子量としては400-6000好ましくは800-3000、特に1000-2000が望ましい。

分子量が400未満では弾性性能が不十分であり、また得られるエラストマーのブロック性が低下するため、ポリマーの融点や軟化温度が低下する。

また分子量が6000を超えるものと相分離しやすくなり、これも弾性性能が不十分となる原因ともなるので好ましくはない。

[0008]

熱可塑性ポリエステルエラストマーの実質的にソフトセグメントを構成する他のグリコール成分として水添ダイマーオールを用いることが好ましい。

水添ダイマーオールとは、もちろんその製法はこれに限定はしないが、例えば不飽和脂肪酸(炭素数15-21)の二量体であるダイマー酸を水

isomer of 2 kinds of cis isomer and trans isomer exists in 1 and 4-cyclohexane dimethanol, but one whose ratio of trans isomer is many is desirable.

In addition, as for hard segment configuration it is desirable from repeat unit which is shown with General Formula (1) to be done.

As for repeat unit which configuration does hard segment substantially, in the preferably total polymer, 30 - 95 weight %, more preferably 40-80weight %, especially 50 - 75 weight % are desirable.

When it exceeds 95 weight %, being inferior to softening, elastomer which possesses elastic performance to be difficult to be acquired, in addition under 30 weight % melting point to decrease, because it becomes way which is inferior to heat resistance it is not desirable.

repeat unit which substantially configuration does hard segment, acid component which configuration does repeat unit of thermoplastic polyester elastomer and, it consists of the glucose component which is used for repeat unit which execute configuration does the hard segment.

[0007]

In addition, especially it does not limit glycol component which is used for repeat unit which configuration does substantially soft segment of thermoplastic polyester elastomer, but for example polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, or both ends ethylene oxy side adduct which is those derivative is desirable.

400 - 6000 preferably 800-3000, especially 1000 - 2000 is desirable as molecular weight of polyalkylene glycol.

molecular weight under 400 elastic performance being unsatisfactory, because blockiness of elastomer which in addition is acquired decreases, melting point and the softening temperature of polymer decrease.

In addition when molecular weight exceeds 6000, phase separation to become easy todo, because this becomes also cause where elastic performance becomes the unsatisfactory, there is not a preferably.

[0008]

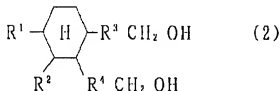
It is desirable to use hydrogenated dimer diol, as other glycol component which configuration does substantially soft segment of thermoplastic polyester elastomer.

As for production method it does not do limitation hydrogenated dimer diol, of course inthis, but hydrogenation doing dimer acid which is a dimer of for example unsaturated

素化して得られる下記一般式(2)で示される化合物を主成分(50重量%以上)とする化合物。あるいは下記一般式(2)で示される化合物と下記一般式(3)で示される化合物との混合物のことである。

【0009】

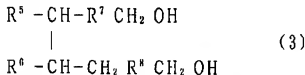
【化3】



(前記式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は実質的に不飽和基を含まず、また実質的に直鎖状であり、そのうち R^1 、 R^2 はアルキル基、 R^3 、 R^4 はアルキレン基であり、 R^1 - R^4 の炭素数の総和は 22 ~ 34 である。)

【0010】

【化4】



(前記式中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 は実質的に不飽和基を含まず、また実質的に直鎖状であり、そのうち R^5 、 R^6 はアルキル基、 R^7 、 R^8 はアルキレン基であり、 R^5 - R^8 の炭素数の総和は 25 ~ 37 である。)

【0011】

また、熱可塑性ポリエステルエラストマーの実質的にソフトセグメントを構成する他のグリコール成分としては、水添ダイマージオール誘導体が挙げられる。

水添ダイマージオール誘導体とは、実質的に水添ダイマージオールから誘導されるジオール化合物であり、具体的には水添ダイマージオールのエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキ

aliphatic acid (carbon number 15~21), it is blend of compound which is shown with compound, or below-mentioned General Formula (2) which main component (50 weight % or more) with does compound which is shown with below-mentioned General Formula (2) which is acquired and the compound which is shown with below-mentioned general formula (3).

【0009】

【Chemical Formula 3】

($\text{R}^{¹}$, $\text{R}^{²}$, $\text{R}^{³}$, $\text{R}^{⁴}$ in aforementioned Formula does not include unsaturated group substantially, in addition with straight chain, as for $\text{R}^{¹}$, $\text{R}^{²}$ among those as for alkyl group, $\text{R}^{³}$, $\text{R}^{⁴}$ with alkylene group, as for sum of carbon number of $\text{R}^{¹}$ - $\text{R}^{⁴}$ 22 - 34 is substantially.)

【0010】

【Chemical Formula 4】

($\text{R}^{⁵}$, $\text{R}^{⁶}$, $\text{R}^{⁷}$, $\text{R}^{⁸}$ in aforementioned Formula does not include unsaturated group substantially, in addition with straight chain, as for $\text{R}^{⁵}$, $\text{R}^{⁶}$ among those as for alkyl group, $\text{R}^{⁷}$, $\text{R}^{⁸}$ with alkylene group, as for sum of carbon number of $\text{R}^{⁵}$ - $\text{R}^{⁸}$ 25 - 37 is substantially.)

【0011】

In addition, you can list hydrogenated dimer diol derivative as other glycol component which configuration does substantially soft segment of thermoplastic polyester elastomer.

hydrogenated dimer diol derivative, with diol compound which is induced substantially from the hydrogenated dimer diol, you can list ethylene oxide and/or propylene oxide addition product etc of hydrogenated dimer diol concretely.

サイド付加物などが挙げられる。

オキシド化合物の付加は、水添ダイマージオールと同末端でも片末端のみでもよい。

また付加するオキシド化合物のモル数は、水添ダイマージオールと等モルないし 20 倍のモル数が好ましい。

【0012】

実質的にソフトセグメントを構成するポリアルキレングリコールと水添ダイマージオールから誘導されるジオール化合物の割合は、各種特性のバランスにより適切な組み合わせで用いられるため特に限定はしないが、双方の重量和に対するポリアルキレングリコールの割合は 0.01-0.99、好ましくは 0.05-0.95、特に 0.1-0.9 が望ましい。

0.01 よりも少ないとエラストマーとしての弾性性能に欠け、0.99 よりも多いとハードセグメントとの相溶性に欠けこれもエラストマーとしての弾性性能に欠けるようになるので好ましくはない。

【0013】

本発明熱可塑性ポリエステルエラストマーにおいて、少量に限って三官能以上のポリカルボン酸やポリオール成分を含むこともできる。

例えば無水トリメチル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメチルプロパン、グリセリン、無水ピロメリット酸などを 3 モル%以下使用できる。

【0014】

次に本発明熱可塑性ポリエステルエラストマーを得る方法としては、公知の任意の方法を採用することができる。

例えば、熔融重合法、溶液重合法、固相重合法などいずれも適宜用いられる。

熔融重合法の場合、エステル交換法でも直接重合法であってもよい。

樹脂の粘度を向上させるため、熔融重合後に固相重合を行うことはもちろん望ましいことである。

反応に用いる触媒としては、アンチモン触媒、ゲルマニウム触媒、チタン触媒が良好である。

特にチタン触媒は、詳しくはテトラブチルチタネート、テトラメチルチタネートなどのテトラアルキ

Addition of oxide compound with both ends of hydrogenated dimer diol and is good with only single end.

In addition as for number of moles of oxide compound which is added, hydrogenated dimer diol and equimole or number of moles of 20 times is desirable.

【0012】

As for ratio of diol compound which is induced from polyalkylene glycol and the hydrogenated dimer diol which substantially configuration do soft segment, because it is used with appropriate combination, by balance of various properties it does not limit especially, but ratio of polyalkylene glycol for both weight average 0.01 - 0.99, the preferably 0.05-0.95, especially 0.1 - 0.9 is desirable.

0.01 When it is little with in comparison to become insufficient in elastic performance as elastomer, when it is many in comparison with 0.99 to become insufficient in compatibility of hard segment, because it becomes the way which is lacking in elastic performance this as elastomer there is not a preferably.

【0013】

In this invention thermoplastic polyester elastomer, limiting to trace, also polycarboxylic acid of trifunctional or greater and it is possible to include polyol component.

for example trimellitic acid anhydride, benzophenone tetracarboxylic acid, trimethyl propane, glycerine, pyromellitic acid anhydride etc can be used 3 mole % or less.

【0014】

method of option of public knowledge can be adopted as method which obtains this invention thermoplastic polyester elastomer next.

In each case such as for example melt polymerization method, solution polymerization method, solid phase polymerization as needed is used.

In case of melt polymerization method, with transesterification method and it is good with direct polymerization method.

In order viscosity of resin to improve, fact that solid phase polymerization is done after melt polymerization is of course desirable thing.

antimony catalyst, germanium catalyst, titanium catalyst is satisfactory as catalyst which is used for reaction.

As for especially titanium catalyst, as for details tetrabutyl titanate, tetramethyl titanate or other tetraalkyl titanate,

ンジフェニル)フォスフェート、芳香族縮合燐酸エステル)の 1,3-[ビス(2,6-ジメチルフェノキシ)ホスフェニルオキシ]ベンゼン、1,4-[ビス(2,6-ジメチルフェノキシ)ホスフェニルオキシ]ベンゼン等が耐加水分解や熱安定性、難燃性から好ましい。

これらの燐化合物の配合は、燐原子含有量として、500-100000ppm 含まれるよう配合することが好ましい。

特に 5000-50000ppm が成形性から好ましい。

燐原子含有量が 100000ppm を越えると、耐加水分解性や柔軟性が劣り、500ppm 未満の場合では、充分な難燃効果が得られない。

[0017]

本発明の樹脂組成物の配合方法としては、加熱ロール、押出機、パンパミキサー等の混練機を用いて配合することができる。

また、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を製造する際のエステル交換反応の前又は重縮合反応前のオリゴマー中に、添加及び混合することができる。

これらの(B)トリアジン基を有する化合物及び/又はその化合物と(C)燐系化合物は、各々二種類以上の組み合わせで配合しても特に問題ない範囲で含有してよい。

[0018]

さらに本発明の組成物は、添加剤として公知のヒンダードフェノール系、硫黄系、燐系、アミン系の酸化防止剤、ヒンダードアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニッケル系、サリチル系等の光安定剤、帯電防止剤、滑剤、過酸化物等の分子調整剤、エポキシ系化合物、イソシアネート系化合物、カルボジミド系化合物等の反応基を有する化合物、金属不活性剤、有機及び無機系の核剤、中和剤、制酸剤、防菌剤、蛍光増白剤、充填剤、本発明の必須成分である難燃剤以外の難燃剤、難燃助剤、有機及び無機系の顔料などを添加することができる。

これらの添加物の配合方法としては、加熱ロール、押出機、パンパミキサー等の混練機を用いて配合することができる。

また、熱可塑性ポリエステルエラストマー樹脂組成物を製造する際のエステル交換反応の前又は重縮合反応前のオリゴマー中に、添加及び混合することができる。

phosphate ester is undesirable from hydrolysis resistance and thermal stability, flame resistance.

As for combination of these phosphorus compound, as 500 - 100000 ppm included as content of phosphorus atoms, it is desirable to combine.

Especially 5000 - 50000 ppm are desirable from moldability.

When content of phosphorus atoms exceeds 100000 ppm, hydrolysis resistance and softening being inferior, with when it is under 500 ppm, satisfactory flame retarding effect is not acquired.

[0017]

As blending method of resin composition of this invention, it can combine making use of heated roll, extruder, Banbury mixer or other kneader.

In addition, when producing thermoplastic polyester elastomer resin composition, in oligomer before condensation polymerization, it can add and can mix front stirrup of transesterification and.

compound and (C) phosphorus compound of compound and/or which possesses these (B) triazine group may contain, combining with combination of each two kinds or more, especially, in range which is not problem.

[0018]

Furthermore composition of this invention, hindered phenol type, sulfurous, phosphorus system of public knowledge and antioxidant, hindered amine type, triazole system of amine type, can add flame retardant, flame retardant auxiliary agent, organic other than flame retardant which is an essential ingredient of nucleating agent, neutralizing agent, anticid, fungicide, fluorescent whitener, filler, this invention of compound, metal inactivating agent, organic and inorganic type which possess benzophenone type, benzoate type, nickel-based, salicyl or other photostabilizer, antistatic agent, lubricant, peroxide or other molecule regulator, epoxy compound, isocyanate type compound, carbodiimide compound or other reacted group and pigment etc of inorganic type as additive.

As blending method of these additive, it can combine making use of heated roll, extruder, Banbury mixer or other kneader.

In addition, when producing thermoplastic polyester elastomer resin composition, in oligomer before condensation polymerization, it can add and can mix front stirrup of transesterification and.

[0019]

本発明で使用する熱可塑性ポリエステルエラストマーの還元粘度は、好ましくは 0.5~4.0、より好ましくは 0.5~3.0 である。

還元粘度が 0.5 未満だと機械特性に劣り、4.0 を越えると成形性に劣るので好ましくない。

なお、本発明熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物の融点の下限は特に限定しないが、一般的には 150 deg C 以上が好ましい。

耐熱性を必要とする用途には、200 deg C 以上が好ましいが、特に耐熱性を必要とする用途には、230 deg C 以上が好ましい。

ところで、Adv.Chem..Ser.,176,129(1979).によると、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートとポリテトラメチレンジメチレンテレフタレートのみからなるポリエステルエラストマーでは、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートを 50 重量%以上含有すると相分離し、エラストマーとしての弾性性能は発現しないと記載されている。

しかしながら、驚くべきことに、本発明では、ソフトセグメントをポリアルキレンジグリコールのみから、ポリアルキレンジグリコール及び水添ダイマージオール及び/又はその誘導体の併用系に変えることで、50 重量%以上のハードセグメント量においても、充分な弾性性能を発現することが本発明者などにより見いだされた。

この理由は定かでないが、シクロヘキサジメチレンテレフタレートがポリシクロヘキサジメチレンテレフタレートとポリアルキレンジグリコールの相溶化剤として働いているために、両者の相溶性が改善されていると推定される。

[0020]

【実施例】

以下に実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

なお、これらの実施例において各測定項目は、以下の方法に従った。

また得られたポリマー中のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンジグリコールなどの重量%はプロトン NMR によって測定した値である。

1 還元粘度:ポリマー 0.05g を 25ml の混合溶媒(フェノール/テトラクロロエタン=60/40)に溶かし

[0019]

reduced viscosity of thermoplastic polyester elastomer which is used with this invention is preferably 0.5~4.0, more preferably 0.5~3.0.

When reduced viscosity is under 0.5, being inferior to mechanical property, when it exceeds 4.0, because it is inferior to moldability, it is not desirable.

Furthermore, as for lower limit of melting point of this invention thermoplastic polyester elastomer composition there is especially limitation. 150 deg C or greater are desirable generally.

200 deg C or greater are desirable in application which needs heat resistance, but, 230 deg C or greater are desirable in application which needs especially heat resistance.

By way, Adv.Chem..Ser., 176, 129 (1979). So with, with polyester elastomer which consists of only poly cyclohexane dimethylene terephthalate and polytetramethylene glycol, when poly cyclohexane dimethylene terephthalate is contained 50 weight % or more, phase separation it does, elastic performance as elastomer is stated unless it reveals.

But, in surprising fact, with this invention, from only polyalkylene glycol, by fact that it changes into combined system of polyalkylene glycol and hydrogenated dimer diol and/or its derivative, regarding hard segment quantity of 50 weight % or more, revealing satisfactory elastic performance was discovered the soft segment by this inventor etc.

this reason is not certain. It is presumed that hydrogenated dimer diol and/or its derivative which possesses cyclohexane skeleton compatibility of both is improved because it works as compatibilizer of poly cyclohexane dimethylene terephthalate and polyalkylene glycol.

[0020]

[Working Example (s)]

this invention is explained concretely below making use of Working Example.

Furthermore, you followed each measurement item, method below in these Working Example.

In addition poly cyclohexane dimethylene terephthalate, polytetramethylene glycol or other weight % in polymer which is acquired is value which was measured with proton nmr.

Melting 1 reduced viscosity :polymer 0.05g in mixed solvent (phenol /tetrachloroethane =60/40) of 25 ml, it measured

で、オストワルド粘度計を用いて 30 deg C で測定した。

2 結晶融点:結晶融点はDSC にて室温から 20 deg C/分で昇温し測定した。

with 30 deg C making use of Ostwald viscometer .

With DSC from room temperature temperature rise it did 2 crystal melting point :crystal melting point with 20 deg C per minute and measured.

表面硬度:ASTM D2240により測定した。

It measured due to <GAIID=0003>surface hardness :ASTM D2240.

曲げ弾性	率	:ASTM D790により測定し	した。
<GAIID=0004>bending modulus	Ratio	It measures due to the:ASTM D790	It did.

定した。

Fixed it did.

6 ビカト軟化温度:ASTM D1525 により測定した。

It measured due to 6 Vicat softening temperature :ASTM D1525.

7 難燃性:UL94(1/32 インチ)により測定した。

It measured due to 7 flame resistance :UL94 (1/32 inch) .

【0021】

[0021]

ポリエステル合成例 1

polyester synthesis Example 1

ジメチルテレフタレート 460 重量部、シクロヘキサジメタール 460 重量部、水添ダイマージオール(東亜合成社製;HP1000)50 重量部、ポリトラメチレンジグリコール(分子量 1000)300 重量部、酸化防止剤 A-6(表 1 に示す)2 重量部、テトラブチルチタネート 0.9 重量部を仕込み、室温から 260 deg C まで 2 時間かけて昇温し、その後 260 deg C で 1 時間加熱しエステル交換反応を行った。

dimethyl terephthalate 460parts by weight, cyclohexane dimethanol 460parts by weight, hydrogenated dimer diol (Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) supplied ;HP1000) 50 parts by weight, polytetramethylene glycol (molecular weight 1000) 300 parts by weight, antioxidant A-6 (It shows in Table 1.) you inserted 2 parts by weight, tetrabutyl titanate 0.9parts by weight, 2 hours applied from room temperature to 260 deg C and temperature rise did, after that 1 hour heated with 260 deg C and did transesterification .

次いで缶内を徐々に減圧すると共に昇温し、45 分かけて 275 deg C、1torr 以下にして初期重合縮合反応を行った。

Next as it designates inside can gradually as vacuum, the temperature rise it did, 45 minutes spent and it did initial stage condensation polymerization to 275 deg C, 1torr or less .

さらに 275 deg C、1torr 以下の状態で 4 時間重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出しポリマーAを得た。

Furthermore 4 hours polymerization reaction were done with state of 275 deg C, 1torr or less, polymer was removed to pellet and polymer A was acquired.

得られたポリマーの還元粘度は 1.04 であり、ポリマー中のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート成分、ポリトラメチレンジグリコール成分、水添ダイマージオール成分の重量%はそれぞれ 65%、30%、5%であった。

As for reduced viscosity of polymer which it acquires with 1.04, as for the weight % of poly cyclohexane dimethylene terephthalate component, polytetramethylene glycol component, hydrogenated dimer diol component in polymer it was 65%, 30% and 5% respectively.

【0022】

[0022]

ポリエステル合成例 2

polyester synthesis Example 2

ジメチルテレフタレート 530 重量部、シクロヘキサジメタール 750 重量部、水添ダイマージオール(東亜合成社製;HP1000)50 重量部、ポリトラメチレンジグリコール(分子量 1000)200 重量

dimethyl terephthalate 530parts by weight, cyclohexane dimethanol 750parts by weight, hydrogenated dimer diol (Toagosei Co. Ltd. (DB 69-056-9892) supplied ;HP1000) 50 parts by weight, polytetramethylene glycol (molecular weight

部、酸化防止剤 A-6(表 1 に示す)2 重量部、テトラブチルチタネート 0.9 重量部を仕込み、室温から 260 deg C まで 2 時間かけて昇温し、その後 260 deg C で 1 時間加熱しエステル交換反応を行った。

次いで缶内を徐々に減圧にすると共に昇温し、45 分かけて 275 deg C, 10torr 以下にして初期重合反応を行った。

さらに 275 deg C, 10torr 以下の状態で 4 時間重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出しポリマー B を得た。

得られたポリマーの還元粘度は 1.10 であり、ポリマー中のポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート成分、ポリテトラメチレングリコール成分、水添ダイマージオール成分の重量%はそれぞれ 75%、20%、5%であった。

[0023]

ポリエステル合成例 3

ジメチルテレフタレート 570 重量部、1,4-ブタンジオール 580 重量部、ポリテトラメチレングリコール(分子量 1000)350 重量部、酸化防止剤 A-6(表 1 に示す)2 重量部、テトラブチルチタネート 0.9 重量部を仕込み、室温から 200 deg C まで 2 時間かけて昇温し、その後 200 deg C で 1 時間加熱しエステル交換反応を行った。

次いで缶内を徐々に減圧にすると共に昇温し、45 分かけて 245 deg C, 10torr 以下にして初期重合反応を行った。

さらに 245 deg C, 10torr 以下の状態で 3 時間重合反応を行い、ポリマーをペレット状に取り出しポリマー C を得た。

得られたポリマーの還元粘度は 1.49 であり、ポリマー中のポリブチレンテレフタレート成分、ポリテトラメチレングリコール成分の重量%はそれぞれ 65%、35%であった。

[0024]

実施例 1

~6、比較例 1~3

ポリマー合成例 1~3 で得られたポリマー A~C と表 1 に示す(B)トリアジン基を有する化合物又は(C)燐化合物を表 2,3 に従い配合し、押出機を用いて、ペレット状に取り出し、熱風乾燥機にて水分率 0.1%以下に乾燥を行った。

それぞれ適宜適正化の条件で射出成形を行

1000) 200 parts by weight, antioxidant A-6 (It shows in Table 1 .) you inserted 2 parts by weight, tetrabutyl titanate 0.9parts by weight, 2 hours applied from room temperature to 260 deg C and temperature rise did, after that 1 hour heated with 260 deg C and did transesterification .

Next as it designates inside can gradually as vacuum, the temperature rise it did, 45 minutes spent and it did initial stage condensation polymerization to 275 deg C, 10torr or less .

Furthermore 4 hours polymerization reaction were done with state of 275 deg C, 10torr or less, polymer was removed to pellet and polymer B was acquired.

As for reduced viscosity of polymer which it acquires with 1.10, as for the weight % of poly cyclohexane dimethylene terephthalate component, polytetramethylene glycol component, hydrogenated dimer diol component in polymer it was 75%, 20% and 5% respectively.

[0023]

polyester synthesis example 3

dimethyl terephthalate 570parts by weight, 1,4- butanediol 580parts by weight, polytetramethylene glycol (molecular weight 1000) 350 parts by weight, antioxidant A-6 (It shows in Table 1 .) you inserted 2 parts by weight, tetrabutyl titanate 0.9parts by weight, 2 hours applied from room temperature to 200 deg C and temperature rise did, after that 1 hour heated with 200 deg C and did transesterification .

Next as it designates inside can gradually as vacuum, the temperature rise it did, 45 minutes spent and it did initial stage condensation polymerization to 245 deg C, 10torr or less .

Furthermore 3 hours polymerization reaction were done with state of 245 deg C, 10torr or less, polymer was removed to pellet and polymer C was acquired.

As for reduced viscosity of polymer which it acquires with 1.49, as for the weight % of polybutylene terephthalate component, polytetramethylene glycol component in polymer it was 65% and 35% respectively.

[0024]

Working Example 1

- 6, Comparative Example 1-3

It combined compound or (C) phosphorus compound which possesses (B) triazine group which is shown in polymer A~C and Table 1 which are acquired with polymer synthesis Example 1 ~3 in accordance with Table 2, 3, it removed to pellet making use of extruder, with hot air dryer dried in moisture content 0.1 % or less .

Respectively, it did injection molding with condition of as

い、各測定を行った。

needed optimizing each measured.

結果を表 4,5 に示す。

Result is shown in Table 4, 5.

[0025]

[0025]

[表 1]

[Table 1]

略号	種類	化合物
A-1	トリアジン基を有する化合物	メラミンシアヌレート (平均粒径: 5.4 μm)
A-2	トリアジン基を有する化合物	メラミンシアヌレート (平均粒径: 7.0 μm)
A-3	トリアジン基を有する化合物	メラミンシアヌレート (平均粒径: 15.0 μm)
A-4	燐系化合物	トリメチルホスフェート
A-5	燐系化合物	1, 3- (ビス (2, 6-ジメチルブエノキシ) ホスフェニルオキシ) ベンゼン
A-6	酸化防止剤	1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン

[0026]

[0026]

下記表 2,3 の配合表については重量部で示す。

It shows with parts by weight concerning compounding table of below-mentioned Table 2, 3.

[表 2]

[Table 2]

成分	重量部
熱可塑性ポリアミド	100
メラミンシアヌレート	100
トリメチルホスフェート	100
1, 3- (ビス (2, 6-ジメチルブエノキシ) ホスフェニルオキシ) ベンゼン	100
1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-1-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン	100

[0027]

[0027]

[表 3]

[Table 3]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
熱可塑性ポリアミド	100	100	100
メラミンシアヌレート			
A-1			
A-2			2
A-3			
A-4			5
A-5			

[0028]

[0028]

表 4, 5 中の x はポリエステルエラストマーの実質的にハードセグメントを構成する重量%である。

x in Table 4, 5 is weight % where polyester elastomer configuration does the hard segment substantially.

[表 4]

[Table 4]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
x (重量%)	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	7.5
200+0.5x	232.5	232.5	232.5	232.5	232.5	237.5
50+1.5x	147.5	147.5	147.5	147.5	147.5	162.5
結晶融点 (°C) (y)	260	260	260	259	260	270
ビカット軟化 温度 (°C) (z)	212	211	211	210	213	236
表面硬度	59	61	59	60	59	64
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	1900	2400	2000	2100	2000	3300
引張強さ (kg/cm ²)	267	299	277	284	276	368
切断時伸び (%)	420	230	420	390	400	340
難燃性	V-2	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

[0029]

[0029]

[表 5]

[Table 5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
x (重量%)	6.5	6.5	6.5
200+0.5x	232.5	232.5	232.5
50+1.5x	147.5	147.5	147.5
結晶融点 (°C) (y)	260	203	203
ビカット軟化 温度 (°C) (z)	213	178	179
表面硬度	57	55	56
曲げ弾性率 (kg/cm ²)	1700	1650	1800
引張強さ (kg/cm ²)	250	310	315
切断時伸び (%)	450	550	510
難燃性	HB	HB	HB

[0030]

[0030]

[発明の効果]

[Effects of the Invention]

以上よりなる本発明の熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物は、従来の同程度の弾性率を有するポリエステルエラストマー組成物と比べると融点が約 60 deg C、ビカット軟化温度が約 50 deg C も高く、耐熱性に優れている。

As for thermoplastic polyester elastomer composition of this invention which consists of above, when you compare with polyester elastomer composition which possesses modulus of conventional same extent the melting point approximately 60 deg C, Vicat softening temperature as much as approximately 50 deg C is high, is superior in heat resistance.

また、難燃性の評価法の難燃レベルが著しく改良されたことがわかる。

In addition, it understands that flame retardant level of evaluation method of the flame resistance is considerably

つまり、高融点ポリエステルエラストマーとノンハロ系難燃剤及び/又は燐系化合物の相乗効果により、高いレベルの難燃性を有し、従来にない高温域での使用に耐えることができる。

すなわち本発明は、耐熱性、難燃性、機械特性に優れ、且つ高融点であるため、繊維、フィルム、シートをはじめとする各種成形材料に用いることができる。

また、ブーツ、ギア、チューブなどの成形材料としても適している。

例えば、タイミングベルト、ジョイントブーツや、電線被覆材などに有用であり、産業界に寄与すること大である。

improved.

In other words, it possesses flame resistance of high level with the multiplier effect of high melting point polyester elastomer and non halo- flame retardant and/or phosphorus compound, it is possible to withstand use with hot region which is not former.

Namely this invention is superior in heat resistance, flame resistance, mechanical property, at same time because it is a high melting point, can use for various molding material which begin fiber, film, sheet.

In addition, as boots, gear, tube or other molding material it is suitable.

Being useful in for example timing belt, joint boots and electric wire cladding material etc, contributing to manufacturing industry it is large.